

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-20409

(P2002-20409A)

(43)公開日 平成14年1月23日 (2002.1.23)

(51)Int.Cl.⁷

C 08 F 2/44
2/22
210/02
210/06
210/08

識別記号

F I
C 08 F 2/44
2/22
210/02
210/06
210/08

テマコード(参考)
C 4 J 0 0 2
4 J 0 1 1
4 J 0 2 6
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-207765(P2000-207765)

(22)出願日

平成12年7月10日 (2000.7.10)

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72)発明者 石田 徹

千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式
会社内

(72)発明者 一國 尚美

千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式
会社内

(74)代理人 100085947

弁理士 小池 信夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フッ素系共重合体の水性分散液

(57)【要約】

【課題】 水性分散液の安定性、造膜性、塗膜の機械的
強度や透明性、耐水性、耐汚染性が向上したフッ素系共
重合体の水性分散液を提供する。

【解決手段】 (a) フルオロオレフィンに基づく重
合単位及び (b) (メタ) アクリル酸エステル等に基づ
く重合単位を含むフッ素系共重合体等をベースとし、
(メタ) アクリル酸エステル等で複合化処理するか、混
合処理してフッ素系共重合体の安定した水性分散液とす
る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) フルオロオレフィンに基づく重合単位及び (b) (メタ) アクリル酸アルキルエステル及び (メタ) アクリル酸からなる群より選択される少なくとも一種に基づく重合単位を含むフッ素系共重合体の粒子100質量部の存在下に、(d) アルキル基の炭素数が1～18の(メタ) アクリル酸アルキルエステル及び(メタ) アクリル酸からなる群より選択される少なくとも一種を主成分とするラジカル重合性の単量体混合物5～100質量部を乳化重合して得られることを特徴とするフッ素系共重合体の水性分散液。

【請求項2】 (a) フルオロオレフィンに基づく重合単位、(b) (メタ) アクリル酸アルキルエステル及び(メタ) アクリル酸からなる群より選択される少なくとも一種に基づく重合単位、及び(c) その他共重合可能な単量体に基づく重合単位を含むフッ素系共重合体の粒子100質量部の存在下に、(d) アルキル基の炭素数が1～18の(メタ) アクリル酸アルキルエステル及び(メタ) アクリル酸からなる群より選択される少なくとも一種を主成分とするラジカル重合性の単量体混合物5～100質量部を乳化重合して得られることを特徴とするフッ素系共重合体の水性分散液。

【請求項3】 (a) フルオロオレフィンに基づく重合単位及び(b) (メタ) アクリル酸アルキルエステル及び(メタ) アクリル酸からなる群より選択される少なくとも一種に基づく重合単位を含むフッ素系共重合体100質量部の水性分散液に、(d) アルキル基の炭素数が1～18の(メタ) アクリル酸アルキルエステル及び(メタ) アクリル酸からなる群より選択される少なくとも一種を主成分とするラジカル重合性の単量体混合物を乳化重合して得られる共重合体5～100質量部の水性分散液を混合して得られることを特徴とするフッ素系共重合体の水性分散液。

【請求項4】 (a) フルオロオレフィンに基づく重合単位、(b) (メタ) アクリル酸アルキルエステル及び(メタ) アクリル酸からなる群より選択される少なくとも一種に基づく重合単位、及び(c) その他共重合可能な単量体に基づく重合単位を含むフッ素系共重合体100質量部の水性分散液に、(d) アルキル基の炭素数が1～18の(メタ) アクリル酸アルキルエステル及び(メタ) アクリル酸からなる群より選択される少なくとも一種を主成分とするラジカル重合性の単量体混合物を乳化重合して得られる共重合体5～100質量部の水性分散液を混合して得られることを特徴とするフッ素系共重合体の水性分散液。

【請求項5】 (a) のフルオロオレフィンがクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン及びヘキサフルオロプロピレンからなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項1～4のいずれかに記載のフッ素系共重合体の水性分散液。

10

20

30

40

50

【請求項6】 (b) の(メタ) アクリル酸アルキルエステルが反応性基を含むものである請求項1～4のいずれかに記載のフッ素系共重合体の水性分散液。

【請求項7】 (b) の(メタ) アクリル酸アルキルエステルに基づく重合単位が親水性基を含むものである請求項1～4のいずれかに記載のフッ素系共重合体の水性分散液。

【請求項8】 (d) のラジカル重合性の単量体混合物中に反応性基を有する(メタ) アクリル酸アルキルエステルを含む請求項1～4のいずれかに記載のフッ素系共重合体の水性分散液。

【請求項9】 (d) のラジカル重合性の単量体混合物中に親水性基を有する(メタ) アクリル酸アルキルエステルを含む請求項1～4のいずれかに記載のフッ素系共重合体の水性分散液。

【請求項10】 (c) その他共重合可能な単量体に基づく重合単位がエチレン、プロピレン、ブチレン、ビニルエステル、ビニルエーテル、イソプロペニルエーテル及びアリルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも一つの単量体に基づく重合単位である請求項2又は4に記載のフッ素系共重合体の水性分散液。

【請求項11】 フッ素系共重合体中のフッ素原子の含有量が20～65質量%である請求項1～10のいずれかに記載のフッ素系共重合体の水性分散液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フッ素系共重合体の水性分散液に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、フッ化ビニリデン系樹脂は、耐候性、耐熱性、耐薬品性が良好であり高温で溶剤に溶解するため焼き付け型の塗料として広く使用されている。このフッ化ビニリデン系樹脂としては、フッ化ビニリデン単独重合体やフッ化ビニリデンとフルオロオレフィン(テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレンなど)との共重合体が提案されている。

【0003】 また、フルオロオレフィンとシクロヘキシリビニルエーテル及びその他各種の単量体との共重合体は、室温で有機溶剤に可溶であり、塗料として用いた場合に透明で高光沢を有し、しかも高耐候性、撥水撥油性、耐汚染性、非粘着性などの優れた特性を備えた塗膜を与えることが知られており(例えば特開昭55-44083号公報参照)、建築などの内装用、外装用の耐候性塗料の分野で使用が増大しつつある。

【0004】 一方、近年、大気汚染等環境保全上などの観点から有機溶剤の使用の規制が強まりつつあり、有機溶剤を用いない水性塗料や粉体塗料に対する社会的要望が高まっている。

【0005】かかる観点から、フッ素系樹脂についても

水性分散化の検討がなされており、フッ化ビニリデン系樹脂では、フッ化ビニリデン系樹脂粒子の存在下にアクリルモノマを乳化重合させる方法（特開平3-8884号公報、特開平4-325509号公報等）が提案されている。

【0006】また、フルオロオレフィンとシクロヘキシリビニルエーテル及びその他各種の単量体との共重合体についても水性分散化の検討がなされており、乳化重合で製造できることが報告されている（特開昭57-34107号公報、特開昭61-231044号公報参照）。さらに、親水性部位を有するマクロモノマに基づく重合単位を必須構成成分とする含フッ素共重合体が水に分散された水性分散液が提案されている（特開平2-225550号公報）。この水性分散液は、造膜性に優れ、かつ塗膜の機械的強度も良好であり、また乳化剤や親水性有機溶剤を用いなくても製造することが可能であることが報告されている。

【0007】しかしながら、フッ化ビニリデン系樹脂の水性分散液については、水性分散液の安定性は、必ずしも良好ではなく、また樹脂の結晶性のために塗膜の透明性が劣っていたり、これを改良するために結晶性を落とした場合には、塗膜のガラス転移温度が低すぎて耐汚染性が悪くなるという問題があった。アクリルモノマをシード重合することでこれらの問題点はある程度改善されるが、充分ではない。また造膜性についても問題があった。

【0008】さらに、当該フッ化ビニリデン系樹脂は、フルオロオレフィンとの共重合体のみで構成されるとコストが高くなってしまうし、フルオロオレフィンとシクロヘキシリビニルエーテル及びその他各種の単量体との共重合体については、塗膜の透明性・造膜性は良好で充分実用可能であるものの、液状のモノマを使用するため、僅かながら塗膜にタックが生じると言う点で更なる改良が望まれていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の従来技術の有する問題点を解決しようとするものであり、水性分散液の安定性や造膜性、塗膜の機械的強度、透明性、耐候性、耐水性や耐汚染性が向上したフッ素系共重合体の水性分散液を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、本発明に従えば、以下の発明が提供される。

【0011】(1) (a) フルオロオレフィンに基づく重合単位及び (b) (メタ) アクリル酸アルキルエステル及び (メタ) アクリル酸からなる群より選択される少なくとも一種に基づく重合単位を含むフッ素系共重合体の粒子100質量部の存在下に、(d) アルキル基の炭素数が1～18の (メタ) アクリル酸アルキルエステル及び (メタ) アクリル酸からなる群より選択される少なくとも一種を主成分とするラジカル重合性の単量体混合物5～100質量部を乳化重合して得られることを特徴とするフッ素系共重合体の水性分散液。

10

20

30

40

50

物5～100質量部を乳化重合して得られることを特徴とするフッ素系共重合体の水性分散液。

【0012】(2) (a) フルオロオレフィンに基づく重合単位、(b) (メタ) アクリル酸アルキルエステル及び (メタ) アクリル酸からなる群より選択される少なくとも一種に基づく重合単位、及び (c) その他共重合可能な単量体に基づく重合単位を含むフッ素系共重合体の粒子100質量部の存在下に、(d) アルキル基の炭素数が1～18の (メタ) アクリル酸アルキルエステル及び (メタ) アクリル酸からなる群より選択される少なくとも一種を主成分とするラジカル重合性の単量体混合物5～100質量部を乳化重合して得られることを特徴とするフッ素系共重合体の水性分散液。

【0013】(3) (a) フルオロオレフィンに基づく重合単位及び (b) (メタ) アクリル酸アルキルエステル及び (メタ) アクリル酸からなる群より選択される少なくとも一種に基づく重合単位を含むフッ素系共重合体100質量部の水性分散液に、(d) アルキル基の炭素数が1～18の (メタ) アクリル酸アルキルエステル及び (メタ) アクリル酸からなる群より選択される少なくとも一種を主成分とするラジカル重合性の単量体混合物を乳化重合して得られる共重合体5～100質量部の水性分散液を混合して得られることを特徴とするフッ素系共重合体の水性分散液。

【0014】(4) (a) フルオロオレフィンに基づく重合単位、(b) (メタ) アクリル酸アルキルエステル及び (メタ) アクリル酸からなる群より選択される少なくとも一種に基づく重合単位、及び (c) その他共重合可能な単量体に基づく重合単位を含むフッ素系共重合体100質量部の水性分散液に、(d) アルキル基の炭素数が1～18の (メタ) アクリル酸アルキルエステル及び (メタ) アクリル酸からなる群より選択される少なくとも一種を主成分とするラジカル重合性の単量体混合物を乳化重合して得られる共重合体5～100質量部の水性分散液を混合して得られることを特徴とするフッ素系共重合体の水性分散液。

【0015】上記(1)～(2)のフッ素系共重合体の水性分散液は、後記する「複合化処理」によるフッ素系共重合体の水性分散液、(3)～(4)は「混合処理」によるフッ素系共重合体の水性分散液である。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態を詳細に説明する。

【0017】本発明におけるフッ素系共重合体は、基本的には、(a) フルオロオレフィンに基づく重合単位及び (b) (メタ) アクリル酸アルキルエステル及び (メタ) アクリル酸（以下、「(メタ) アクリル酸アルキルエステル等」と称することがある。）からなる群より選択される少なくとも一種に基づく重合単位を含むものをベースとするものであるが、さらに、(c) 他のこれら

と共に重合可能な単量体に基づく重合単位を含んでいてよい。

【0018】このようにベースとなるフッ素系共重合体として、(b) (メタ) アクリル酸アルキルエステル等を必須成分として含むフッ素系共重合体を用い、このベース共重合体を、後記するように、さらに (d) (メタ) アクリル酸アルキルエステル等で複合化処理するか、又は、この (メタ) アクリル酸アルキルエステル系*

- (a) フルオロオレフィン
- (b) (メタ) アクリル酸アルキルエステル等
- (c) その他共重合可能な単量体

20 ~ 80 モル%、
0.5 ~ 70 モル%、
0 ~ 70 モル%

【0020】この組成割合はさらに好ましくは、

- (a) フルオロオレフィン
- (b) (メタ) アクリル酸アルキルエステル等
- (c) その他共重合可能な単量体

35 ~ 65 モル%、
1 ~ 60 モル%、
2 ~ 60 モル%

【0021】最も好ましくは、

- (a) フルオロオレフィン
- (b) (メタ) アクリル酸アルキルエステル等
- (c) その他共重合可能な単量体

40 ~ 60 モル%、
2 ~ 40 モル%、
5 ~ 50 モル%

【0022】本発明におけるフッ素系共重合体を塗料ベースに用いる場合、フルオロオレフィンに基づく重合単位 (a) の割合があまり少なすぎると耐候性に劣り、またあまり多すぎると耐候性の向上に比較してコストが高くなり好ましくない。これらを勘案して上記範囲が選択される。

【0023】また、重合単位 (b) の割合が少なすぎると塗膜の硬度、密着性、耐汚染性が不足し、多すぎると耐候性が不足する。これらにより上記範囲が選択される。

【0024】更に、重合単位 (c) は、全く含有されて 30 いなくても、基本的には使用可能であるが、用途に応じてこれを上記範囲で導入することにより塗料物性を改良することができる。

【0025】本発明において、(a) のフルオロオレフィンとしては、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ベンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロブチレン、ベンタフルオロブチレン等のフッ素原子を含む炭素数 2 ~ 4 程度のフルオロ 40 オレフィンが好ましく、特にパーフルオロオレフィンが好ましい。最も好ましくは、テトラフルオロエチレンである。なお、フッ素原子とともに塩素原子等の他のハロゲン原子を含んでいてよい。通常は、(a) のフルオロオレフィンとしては、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン及びヘキサフルオロプロピレンからなる群より選ばれる少なくとも一種が好適である。

【0026】また、本発明において、(b) の (メタ) アクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル基の炭 50

* 共重合体の水性分散液と混合処理をすることにより優れた塗膜特性を付与するフッ素系共重合体の水性分散液とすることができる。

【0019】このベースとなるフッ素系共重合体は、下記単量体に基づく重合単位 (以下、その単量体名で示す。) の組成割合で構成されるのが好ましい。すなわち、

20 ~ 80 モル%、
0.5 ~ 70 モル%、
0 ~ 70 モル%

素数が 1 ~ 18 のものが好ましく、例えば、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸n-ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸t-ブチル、(メタ) アクリル酸n-アミル、(メタ) アクリル酸イソアミル、(メタ) アクリル酸n-ヘキシリル、(メタ) アクリル酸イソヘキシリル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシリル、(メタ) アクリル酸ラウリル等を挙げることができる。このうち、特に炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸エステルが好ましい。

【0027】また、(メタ) アクリル酸エステル等としては、ヒドロキシル基、カルボン酸基、エポキシ基、加水分解性シリル基及びアミノ基から選ばれる反応性基を含有する (メタ) アクリル酸エステル、(メタ) アクリル酸を使用してもよい。このような反応性基を有する (メタ) アクリル酸エステル等としては、(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸ヒドロキプロピル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシブチル等のヒドロキシル基含有エステル；(メタ) アクリル酸；2-カルボキシルエチル (メタ) アクリル酸等のオキシカルボン酸と (メタ) アクリル酸とのエステル等のカルボン酸基含有エステル；(メタ) アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有エステル；ヤー (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、ヤー (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、ヤー (メタ) アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、ヤー (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリイソプロペニルオキシシラン等の加水分解性シリル基含有エステル；(メタ) アクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチルエステ

ル等のアミノ基含有エステル等が挙げられる。

【0028】これらの反応性基を含有する単量体に基づく重合単位は、上記(b)の単量体に基づく重合単位中に20モル%以上、好ましくは25モル%以上の量で含有させることができる。かくしてフッ素系共重合体が、このような反応性基を有している場合には、当該フッ素系共重合体の水性分散液を塗料ベースとしたときに、硬化剤を併用することにより、これらの反応性基は、架橋し、耐水性、耐溶剤性を有する塗膜とすることができる。すなわち、これらは、反応性架橋部位(硬化部位)として働くとともに、基材上に塗膜を形成した場合、当該基材との密着性を向上させる効果もある。

【0029】また上記(メタ)アクリル酸エステルは、親水性基を有していても良い。親水性基としては、イオン性、ノニオン性、両性およびこれらの組み合わせのいずれであってもよいが、通常ノニオン性の親水基が好ましい。なかでも親水性の強さや塗膜物性への影響という点から、ポリオキシエチレン基あるいはポリオキシプロピレン/ポリオキシエチレン基等のノニオン性親水基が特に好ましい。

【0030】なお、イオン性親水基のみからなる場合は、フッ素系共重合体の水性分散液の化学的安定性が低下するおそれがあるため、ノニオン性又は両性の親水基を有するマクロモノマを組み合わせることが望ましい。ここでマクロモノマとは、片末端にラジカル重合性不飽和基を有する低分子量のポリマ又はオリゴマであり、繰り返し単位が2以上100以下のものが重合性や耐久性の面から好ましく使用される。

【0031】また、本発明において、(c)のその他共重合可能な単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブチレン、2-ブチレン、イソブチレン等の炭化水素系オレフィン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ビバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル等のビニルエーテル類；メチルイソプロペニルエーテル、エチルイソプロペニルエーテル、プロピルイソプロペニルエーテル、ブチルイソプロペニルエーテル、シクロヘキシリソプロペニルエーテル等のイソプロペニルエーテル類；エチルアリルエーテル、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、イソブチルアリルエーテル等のアリルエーテル類などのラジカル重合性のものが挙げられる。

【0032】本発明の水性分散液は、上記のベースとなるフッ素系共重合体に対し、さらに(メタ)アクリル酸アルキルエステル等により(i)複合化処理又は(ii)混合処理を行うものである。

【0033】ここで(i)「複合化処理」とは、ベースとなるフッ素系共重合体粒子の存在下に、(メタ)アクリル酸エステル等を主成分とする単量体混合物を乳化重合するものである。すなわち、当該粒子をシード粒子とするアクリルシード重合によって、フッ素系/(メタ)アクリル酸エステル系の所謂コア・シェル型複合水性分散液とするものである。本発明においては、コア部分、シェル部分の両方に(メタ)アクリル酸エステル等が含まれているため、乳化重合の過程で、(メタ)アクリル酸エステル等の単量体を主成分とする単量体が、ベースとなるフッ素系共重合体粒子へより効果的に侵入・膨潤等する結果、きわめて均一に分散したものが得られると考えられる。

10

20

30

40

50

リル酸エステル等を主成分とする単量体混合物を乳化重合するものである。すなわち、当該粒子をシード粒子とするアクリルシード重合によって、フッ素系/(メタ)アクリル酸エステル系の所謂コア・シェル型複合水性分散液とするものである。本発明においては、コア部分、シェル部分の両方に(メタ)アクリル酸エステル等が含まれているため、乳化重合の過程で、(メタ)アクリル酸エステル等の単量体を主成分とする単量体が、ベースとなるフッ素系共重合体粒子へより効果的に侵入・膨潤等する結果、きわめて均一に分散したものが得られると考えられる。

【0034】また、(ii)「混合処理」とは、(メタ)アクリル酸エステル等を主成分とする単量体混合物を乳化重合して(メタ)アクリル酸エステル系共重合体の水性分散液を調製し、この水性分散液を、上記のベースとなるフッ素系共重合体の水性分散液に加えてよく混合せしめることにより、ベースとなるフッ素系共重合体粒子と(メタ)アクリル酸エステル系共重合体粒子が均一によく分散し、安定化されたフッ素系共重合体の水性分散液が得られるものである。この場合において、(メタ)アクリル酸エステル系共重合体粒子と混合させるべき、ベースとなるフッ素系共重合体粒子にも(メタ)アクリル酸エステルが含まれているため、これらの粒子は、互いに親和性を有し、物理的に混合するだけでもきわめて均一に分散した安定な水性分散液が得られると考えられる。

【0035】なお、(d)として使用する炭素数1~18(メタ)アクリル酸アルキルエステル等としては、すでに(b)(メタ)アクリル酸エステルとして例示したものをそのまま使用することができる。特に、所望の水性分散液の物性に合わせ、2種以上の(メタ)アクリル酸エステル等を混合して用いることが好ましい。

【0036】以上のごとく、本発明においては、ベースとなるフッ素系共重合体の粒子を、(メタ)アクリル酸エステル等で複合化処理又は混合処理した水性分散液とすることにより、フッ素系共重合体の耐候性等の特性を保持したまま、機械的安定性、化学的安定性、造膜性、透明性、顔料分散性、施工性をより向上させることができる。

【0037】通常、フッ素系重合体は、(メタ)アクリル酸エステル等との相溶性に劣るため、その共重合からなる塗膜を形成すると、塗膜の透明性など塗料に必要な物性が不足する場合が多いが、本発明においては、ベースとして、フッ素系重合体ではなく、(メタ)アクリル酸エステル等を含むフッ素系共重合体を使用し、これを(メタ)アクリル酸エステル等で複合化処理するか、又は混合処理するため、いずれの処理においても、フッ素系共重合体と(メタ)アクリル酸エステル系共重合体が相互に親和性を持つものと考えられる。

【0038】従って、本発明の水性分散液から得られる

塗膜は、その塗膜の乾燥時に、ベースとなるフッ素系共重合体の粒子と、それを複合化している(メタ)アクリル酸エステル系共重合体や、それと混合している(メタ)アクリル酸エステル系共重合体の粒子が互いに親和性をもって密着して融合するので、得られる塗膜は、透明性に優れ、ガスバリア性や透水性が良好であると考えられる。

【0039】複合化処理又は混合処理に使用する(d)(メタ)アクリル酸エステル等を主成分とする共重合体の割合は、ベースとなるフッ素系共重合体100質量部あたり、5~100質量部、好ましくは10~80質量部、更に好ましくは20~50質量部である。従って、上記複合化処理を行う場合は、ベースとなるフッ素系共重合体100質量部の存在下に、反応容器に5~100質量部の(メタ)アクリル酸エステル等を主成分とする単量体を仕込み、乳化重合を行わせる。また、混合処理の場合は、(メタ)アクリル酸エステル等を主成分とする単量体混合物を乳化重合して(メタ)アクリル酸エステル系共重合体の水性分散液を調製し、この共重合体5~100質量部を含む水性分散液を、混合装置中で、ベースとなるフッ素系共重合体100質量部を含む水性分散液に加えて混合すればよい。

【0040】なお、(d)の(メタ)アクリル酸エステル等と共に、これと共に重合可能な単量体を使用してもよい。かかる単量体は、(メタ)アクリル酸エステル等に対しては、50モル%以下、好ましくは30モル%以下、さらに好ましくは10モル%以下程度使用するのが望ましい。ここで、共重合可能な単量体としては、すでに(c)で記載した共重合可能なラジカル重合性の単量体を好適に使用することができる。

【0041】本発明のフッ素系共重合体中のフッ素原子の含有量は、20~65質量%の範囲にあるものが好ましく、さらに好ましくは30~60質量%である。フッ素原子の含有量があまり少なすぎると耐候性が低下し、また多すぎると塗膜の基材への密着性が低下する。

【0042】本発明の水性分散液は、フッ素系共重合体の粒子が乳化剤で水中に安定的に分散されたものである。乳化剤としては、ノニオン性乳化剤やアニオン性乳化剤を単独で、又は併用して用いることができる。ノニオン性乳化剤としては、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物、高級アルコールエチレンオキシド付加物、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックコポリマなどを例示しうる。また、アニオン性乳化剤としては、アルキルベンゼンズルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、リン酸エステル塩などを例示しうる。

【0043】また、上記乳化剤は、基本的には、乳化重合を行わしめる際に、仕込みの単量体に添加して使用される。なお、得られた水性分散液の安定性等を改善する

ために、所望により、乳化重合後の水性分散液に、重合時に使用したものと同種及び/又は異種の乳化剤を添加して使用してもよい。

【0044】ここで重合後の水性分散液に添加するに好ましい乳化剤としては、上記の乳化剤の他に、例えジオクチルスルホカク酸ナトリウム、ジノニルスルホカク酸ナトリウムなどのジアルキルスルホカク酸のアルカリ金属塩；及びこれらとエチレングルコール、プロピレングリコールなどのアルキレングリコールとの組み合わせなどが例示される。これらジアルキルスルホカク酸のアルカリ金属塩やアルキレングルコールを添加すると上記水性分散液の機械的安定性・熱的安定性が改善される。

【0045】本発明におけるベースとなるフッ素系共重合体を得る乳化重合、及び複合化処理や混合処理における(メタ)アクリル酸エステル等の乳化重合では、乳化重合の開始は、通常の乳化重合の開始と同様に、重合開始剤の添加により行われる。

【0046】重合開始剤としては、通常のラジカル開始剤を用いることができるが、特に水溶性開始剤が好ましく採用され、具体的には、過硫酸アンモニウム塩などの過硫酸塩、過酸化水素あるいはこれらと亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムなどの還元剤との組み合わせからなるレドックス開始剤、さらにこれらに少量の鉄、第一鉄塩、硫酸銀などを共存させた系の無機系開始剤、またはジコハク酸バーオキシド、ジグルタル酸バーオキシドなどの二塩基酸過酸化物、アゾビスイソブチルアミジンの塩酸塩、アゾビスイソブチロニトリルなどの有機系開始剤が例示される。

【0047】重合開始剤の使用量は、その種類、乳化重合条件などに応じて適宜変更可能であるが、通常は、乳化重合させるべき単量体100質量部あたり0.005~0.5質量部程度が好ましい。また、これらの重合開始剤は、一括添加してもよいが、必要に応じて分割添加してもよい。

【0048】また、乳化物のpHを上昇させる目的で、pH調整剤を用いてもよい。pH調整剤としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、オルトリン酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、テトラホウ酸ナトリウムなどの無機塩基及びトリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミンなどの有機塩基類などが例示される。

【0049】pH調整剤の添加量は、通常乳化重合媒体100質量部あたり0.05~2質量部程度、好ましくは0.1~2質量部程度である。なお、pHの高い方が重合速度が速くなる傾向がある。

【0050】また、乳化重合開始温度は、重合開始剤の種類に応じて適宜最適値が選定されるが、通常は0~100℃、特に10~90℃程度が好ましく採用される。重合温度は、20~120℃程度である。

【0051】反応圧力は、適宜選定可能であるが、通常は0.1～10MPa、特に0.2～5MPa程度を採用するのが望ましい。

【0052】本発明における乳化重合操作は、攪拌機、単量体等の反応原料供給装置、加熱／冷却装置、温度／圧力制御装置等を備えた攪拌槽型の反応容器で行なうことが好ましい。この場合、単量体、水、乳化剤、重合開始剤などの添加物を、反応容器中にそのまま一括仕込みして重合してもよいが、分散粒子の粒子径を小さくして分散液の安定性及び塗膜の光沢などの諸物性を向上させる目的で、重合開始剤を添加する以前に、超微粒化能力を有しマイクロエマルションの調製が可能な、ホモジナイザなどの乳化攪拌装置を用いて前乳化させ、その後に開始剤を添加して重合してもよい。なお、単量体は、その全量を一括して反応容器に装入する方法、単量体の全量を連続して装入する方法、単量体全量を分割して装入する方法、単量体の一部を仕込んで先ず反応させた後、残りを分割してあるいは連続して装入する方法等種々の方法が採用できる。また、分割添加する場合、単量体組成は異なってもよい。

【0053】また、ガス状の単量体、例えばテトラフルオロエチレン、エチレン、プロピレン等を反応容器に導入し、これを容器中に仕込まれた水系溶媒中の（メタ）アクリル酸エステル等と反応させる場合、ガス状単量体は、一旦当該水系溶媒中に溶解する必要がある。当該単量体の水系溶媒へのガス吸収能を更に改善するために、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノールなどのアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルキレングリコール類などの親水性有機化合物を、重合時に当該溶媒中に添加してもよい。この場合の添加量は、水系溶媒の水に対して、0.1～10質量%使用することが好ましい。更に好ましくは1～5質量%である。

【0054】添加量がこれよりも少ないとガス吸収効果が小さく、また多すぎると揮発性の有機化合物の含有量が多くなって環境に悪影響を及ぼす。

【0055】なお、混合処理を行う装置としては、通常の攪拌機を備えた容器中に、ベースとなるフッ素系共重合体の水性分散液と（メタ）アクリル酸エステル系共重合体の水性分散液を装入して両者を攪拌混合すればよいのである。なお、かかる混合を行うための容器としては、乳化重合に使用した反応容器を使用することも可能である。また、両者をより充分均一に分散するために、上記したホモジナイザタイプの装置により混合してもよい。

【0056】本発明のフッ素系共重合体の水性分散液は、塗料ベースとしてそのままでも水性塗料として使用可能であるが、必要に応じて着色剤、可塑剤、造膜助剤、硬化剤、紫外線吸収剤、レベリング剤、消泡剤、顔料分散剤、増粘剤、ハジキ防止剤、皮バリ防止剤など通常水性塗料に添加される添加剤を混合してもよいし、更に、アルミニウムペースト等のメタリック顔料を使用してもよい。

【0057】ここで着色剤としては、染料、有機顔料、無機顔料などが例示される。可塑剤としては、従来公知のもの、例えばジオクチルフタレートなどの低分子量可塑剤、ビニル重合体系可塑剤、ポリエステル系可塑剤などの高分子量可塑剤などが挙げられる。造膜助剤としては、ジプロピレングリコール-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールモノアルキルエーテルや有機酸エステル等が使用される。また、硬化剤としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート三量体などのブロックイソシアネート、メチル化メラミン、メチロール化メラミン等のメラミン樹脂等が例示される。

【0058】また、水性分散液の安定性を向上させるために、重合時に使用したのと同様なpH調整剤を添加してもよい。

【0059】

【実施例】以下に合成例、実施例を掲げて本発明を具体的に説明するが、かかる実施例などにより本発明は何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例中の部数はとくに断りのない限り質量部を示すものである。

【0060】（合成例1）

（1）内容積2.5Lのステンレス製攪拌機付きオートクレーブに、イオン交換水1100部、アクリル酸n-ブチル15.6部、アニオン性乳化剤（ラウリル硫酸ナトリウム）4.75部、ノニオン性乳化剤（N-1120；日本乳化剤社製）2.2部およびt-ブタノール46.6部を仕込み、真空ポンプによる脱気、窒素ガスによる加圧を繰り返して空気を除去した。次に、テトラフルオロエチレン72部、プロピレン1.1部、エチレン1.4部を、ガス状でオートクレーブ中に導入した。

【0061】オートクレーブ内の温度が70℃に達した時点で、圧力1.34MPaを示した。その後、過硫酸アンモニウムの25%水溶液2mLを添加し、反応を開始させた。圧力の低下に伴い加圧して圧力を維持しつつ、テトラフルオロエチレン50モル%、プロピレン25モル%、エチレン25モル%の混合ガス430.5部を連続的に加え反応を続行させた。

【0062】なお、反応進行中、過硫酸アンモニウム25%水溶液30mLを連続的に加えた。8時間後、混合ガスの供給を停止しオートクレーブを水冷して室温に達した後、未反応モノマをバージし、オートクレーブを開放して固体分濃度28.4質量%のフッ素系共重合体粒子の水性分散液を得た。

【0063】当該フッ素系共重合体粒子の組成を確認するため、得られた水性分散液を遠心分離器にかけて沈降

させ、ポリマをガラスフィルタで滤過し、532 Paの減圧下で5時間かけて水分を除去した後、衝撃式ハンマーミルで粉碎し、フッ素系共重合体の粉末を得た。この共重合体の¹³C-NMRによる組成分析の結果は、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位52モル%、アクリル酸n-ブチルに基づく重合単位2モル%、プロピレンに基づく重合単位27モル%、エチレンに基づく重合単位19モル%であった。また融点は、96.2°Cであった。

【0064】(2) 次に上記フッ素系共重合体粒子の水性分散液に対し混合処理するための(メタ)アクリル酸エステル系共重合体粒子の水性分散液の調製を行った。温度計、攪拌機、還流・冷却器を備えた内容量300mLのガラス製フラスコに、イオン交換水150mL、ノニオン性乳化剤(N-1110;日本乳化剤社製)0.04部、アニオン性乳化剤(ラウリル硫酸ナトリウム)0.02部を仕込み、80°Cになるまで加温した。80°Cに達した時点でメタクリル酸メチル135部、メタクリル酸t-ブチル15部の混合液を1時間かけて滴下した。その後、過硫酸アンモニウムの2質量%水溶液3mLを添加し、反応を開始させた。反応時間3時間後にフラスコ内温度を90°Cに上げ更に1時間反応させて重合を完結させ、(メタ)アクリル酸エステル系共重合体粒子の水性分散液を得た。

【0065】(3) 次いで上記フッ素系共重合体粒子の水性分散液と(メタ)アクリル酸エステル系共重合体粒子の水性分散液を固形分の質量比で80:20になるように混合してフッ素系共重合体/(メタ)アクリル酸エステル系共重合体の混合水性分散液を得た。すなわち、これが本発明のフッ素系共重合体の水性分散液である。結果を表1に示す。

【0066】なお、表中で「アクリルブレンド単量体組成」とは、「混合処理」に使用する(メタ)アクリル酸エステル等を意味し、「アクリルシード重合単量体組成」とは、「複合化処理」に使用する(メタ)アクリル酸エステル等を意味する。

【0067】(合成例2)

(1) 内容積2.5Lのステンレス製攪拌機付きオートクレーブに、イオン交換水1010部、アクリル酸n-ブチル25.6部、アクリルエチル42.6部、炭酸カリウム(K₂CO₃)2.2部、ノニオン性乳化剤(N-1110;日本乳化剤社製)2.2部、アニオン性乳化剤(ラウリル硫酸ナトリウム)1.1部、t-ブタノール46.6部を仕込み、真空ポンプによる脱気、窒素ガスによる加圧を繰り返して空気を除去した。次に、テトラフルオロエチレン188部をガス状でオートクレーブ中に導入した。

【0068】オートクレーブ内の温度が70°Cに達した時点で圧力1.54MPaを示した。その後、過硫酸アンモニウムの25%水溶液2mLを添加し、反応を開始

させた。圧力の低下に伴い圧力を維持しつつ、テトラフルオロエチレン530部を連続的に加え反応を続行させた。

【0069】なお、反応進行中、過硫酸アンモニウム25質量%水溶液30mLを連続的に加えた。10時間後、テトラフルオロエチレンの供給を停止しオートクレーブを水冷して室温に達した後、未反応モノマーをバージし、オートクレーブを開放して濃度37.5質量%のフッ素系共重合体粒子の水性分散液を得た。

【0070】当該水性分散液を遠心分離器にかけて沈降させ、ポリマをガラスフィルタで滤過し、532 Paの減圧下で5時間かけて水分を除去した後、衝撃式ハンマーミルで粉碎し、フッ素系共重合体の粉末を得た。この共重合体の¹³C-NMRによる組成分析の結果は、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位52モル%、アクリル酸n-ブチルに基づく重合単位12モル%、アクリル酸エチルに基づく重合単位36モル%であった。また融点は84.3°Cであった。

【0071】(2) 次に上記フッ素系共重合体粒子の水性分散液に混合処理を行うための(メタ)アクリル酸エステル系共重合体粒子の水性分散液の調製を行った。温度計、攪拌機、還流、冷却器を備えた内容量300mLのガラス製フラスコにイオン交換水150mL、ノニオン性乳化剤(N-1110;日本乳化剤社製)0.04部、アニオン性乳化剤(ラウリル硫酸ナトリウム)0.02部を仕込み、80°Cになるまで加温した。80°Cに達した時点でメタクリル酸メチル135部、メタクリル酸t-ブチル15部の混合液を1時間かけて滴下した。その後、過硫酸アンモニウムの2質量%水溶液3mLを添加し反応を開始させた。反応時間3時間後にフラスコ内温度を90°Cに上げ更に1時間反応させて重合を完結させ、(メタ)アクリル酸エステル系共重合体粒子の水性分散液を得た。

【0072】(3) 次いで、上記フッ素系共重合体粒子の水性分散液と(メタ)アクリル酸エステル系共重合体粒子の水性分散液を固形分の質量比で80:20になるように混合してフッ素系共重合体/(メタ)アクリル酸エステル系共重合体の混合水性分散液(本発明のフッ素系共重合体の水性分散液)を得た。結果を表1に示す。

【0073】(合成例3)

(1) 表1の合成例3に示す組成の単量体を用いた以外は、合成例1と同様にして重合操作を行い、固形分濃度32.0質量%のフッ素系共重合体粒子の水性分散液を得た。

【0074】(2) 温度計、攪拌機、還流、冷却器を備えた内容量200mLのガラス製フラスコに、このフッ素系共重合体粒子の水性分散液70部を仕込み(当該分散液中のフッ素系共重合体量は、24部であった。)80°Cになるまで加温した。80°Cに達した時点で、イオン交換水11.2部、メタクリル酸メチル10部、メタ

クリル酸t-ブチル1.2部、ノニオン性乳化剤(N-1110;日本乳化剤社製)0.04部、アニオン性乳化剤(ラウリル硫酸ナトリウム)0.02部の混合物を乳化した水性分散液を1時間かけて滴下した。その後、過硫酸アンモニウムの2質量%水溶液1mLを添加し、反応を開始させ複合化処理した。反応時間3時間後にフラスコ内温度を90℃に上げ更に1時間反応させて重合を完結させ、フッ素系共重合体とメタクリル酸エステル系共重合体が2:1(質量比)で、固体分濃度40.8質量%の複合化処理されたフッ素系共重合体/*10

* (メタ)アクリル酸エステル系共重合体の水性分散液(本発明のフッ素系共重合体の水性分散液)を得た。結果を表1に示す。

【0075】(合成例4~6) 単量体の組成を表1に示すように変更した他は、合成例3に記載の方法に準じて複合化処理されたフッ素系共重合体/(メタ)アクリル酸エステル系共重合体の水性分散液(本発明のフッ素系共重合体の水性分散液)を得た。

【0076】

【表1】

単量体(モル%)		合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6
(a)	テトラフルオロエチレン	77/52	75/52	80/54	83/53	80/53	80/51
(b)	アクリル酸n-ブチル	15/2	8/12	3.9/16	5/27	2.0/8.2	
(b)	アクリル酸エチル		17/36	12.2/20	12/20	6.5/19	
(c)	プロピレン	2.7/27		3.4/9.5		9.5/18	
(c)	エチレン	5.3/19		0.5/0.5			
(c)	エチルビニルエーテル						6.5/15
(c)	酢酸ビニル						5.0/8
							8.5/26
融点(℃)		96.2	84.3	68.3	89.8	118.0	89.2
ガラス転移温度(℃)		16.7	15.4	12.4	16.6	23.3	16.7
アクリル ブレンド 単量体 組成/ 質量%	メタクリル酸メチル メタクリル酸t-ブチル メタクリル酸 (d)	90 10	90 10				
アクリルシ ト重合 単量体 組成/ 質量%	メタクリル酸メチル メタクリル酸t-ブチル メタクリル酸 (d)			90 10	90 10	90 10	90 10

【0077】なお、表中、融点は、ベースとなるフッ素系共重合体のもので、走査型示差熱量計(DSC)により当該フッ素系共重合体の試料を10℃/分で昇温して発熱ピークを求め、その時の温度を融点とすることにより求めた。融点のピークの分布が広い場合には、下に凸となっている部分の最も低い点を融点とした。また、ガラス転移温度は、同じくDSCの昇温カーブにおいて、温度勾配の急激な変化が生じる部分での2本の接線の交わる点とした。

【0078】なお、表中、(a)、(b)、(c)の組成において、例えばテトラフルオロエチレンの組成が

「77/52」とあるのは、分子の「77」が、供給原モノマ中の組成が77モル%であることを表し、分母の「52」は、共重合体中のテトラフルオロエチレンに基づく重合単位が52モル%であることを示す。

【0079】(実施例1~5、比較例1)

(1) 上記により得られたフッ素系共重合体の水性分散液(合成例1~合成例6)71部、造膜助剤5.4部、増粘剤0.3部、分散剤0.8部、消泡剤0.6部、イオン交換水10.3部を用いて、クリア一塗料配合を行

った。なお、造膜助剤は、Cs-12(チッソ社製)、増粘剤は、レオビスCR(ヘキスト合成社製)、分散剤は、ノスコスパース44-C(サンノブコ社製)、消泡剤は、FSアンチフォーム90(ダウコーニング社製)である。

【0080】(2)これらのクリア一塗料をアルミニウム板上に、乾燥膜厚40μmとなるようにエアスプレーで塗布し、80℃で30分間乾燥し試験片を得た。これらの試験片について透明性、耐候性、耐水性および耐汚染性の試験を行った。

【0081】試験方法は、以下の通りとした。

透明性: ヘイズ値が1未満のものを○、1~3のものを△、3を超えるものを×とした。

【0082】耐候性評価: Qバネル社製蛍光紫外線耐候性試験機を用いるQUV試験3000時間後に著しく光沢が低下したものを×、光沢の低下があまりみられないものを○とした。

【0083】耐水性評価: 60℃の温水に1週間浸漬後、塗膜が剥離したものを×、剥離はしないがふくれが生じたものを△、異常が見られないものを○とした。

【0084】耐汚染性：屋外において南面45°で1年間暴露を行い、保存板と水ぶき後の色差が5未満のものを○、5~10のものを△、10を超えるものを×とした。

【0085】また、上記のクリア一塗料を用いて得られる塗膜の機械的強度について、次のとおり評価した。すなわち、上記のクリア一塗料を、ガラス板上に乾燥膜厚40μmとなるようにエアスプレーで塗布し、80°Cで30分乾燥後ガラス板から塗膜のフィルムを引き剥がした。このフィルムの引張降伏伸び（単位：%）及び引張降伏強さ（単位：MPa）をJIS K7127により*

*測定した。値の高い方がそれぞれ基材の膨張収縮に対する追従性、基材の割れに対する抵抗性に優れる。

【0086】以上の結果を表2に示した。表より明らかなように、実施例1~5の水性分散液から得られる塗膜は、透明性、耐候性、耐水性、耐汚染性、機械的強度等の全ての点で満足すべき結果が得られているのに対し、比較例1の水性分散液からの塗膜は、機械的強度に劣り、また透明性、耐水性、耐汚染性についても不満足である。

【0087】

【表2】

水性分散液	実施例1 合成例1	実施例2 合成例2	実施例3 合成例3	実施例4 合成例4	実施例5 合成例5	比較例1 合成例6
透明性	○	○	○	○	○	△
耐候性	○	○	○	○	○	○
耐水性	○	○	○	○	○	△
耐汚染性	○	○	○	○	○	△
引張降伏伸び	230	220	230	200	250	123
引張降伏強さ	6.3	7.9	6.9	6.1	8.5	2.7

【0088】

【発明の効果】本発明のフッ素系共重合体の水性分散液は、機械的強度、透明性、耐候性、耐汚染性、耐水性の優れた塗膜を与えるものであり、耐候性水性塗料原料として極めて有用である。

【0089】また本発明のフッ素系共重合体の水性分散液

を用いた水性塗料は、基本的に有機溶剤を使用しない安定な水性分散液をベースとするものであるから、溶剤規制などの制限を受けることなく、幅広い用途に適用が可能である。例えば、ガラス、金属、セメントなど外装用無機建材の耐候性塗装などに特に有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ¹	識別記号	F I	テーマコード（参考）
C 0 8 F 214/18		C 0 8 F 214/18	
214/22		214/22	
214/24		214/24	
214/26		214/26	
214/28		214/28	
216/18		216/18	
216/20		216/20	
218/00		218/00	
220/06		220/06	
220/14		220/14	
220/18		220/18	
255/02		255/02	
255/08		255/08	
259/08		259/08	
261/06		261/06	
263/00		263/00	
265/02		265/02	
265/06		265/06	

C 0 8 L 23/08
 23/14
 27/12
 27/16
 27/18
 27/20
 29/10
 31/00
 33/02
 33/08
 33/10

C 0 8 L 23/08
 23/14
 27/12
 27/16
 27/18
 27/20
 29/10
 31/00
 33/02
 33/08
 33/10

F ターム (参考) 4J002 BB101 BB141 BB171 BB181
 BD121 BD131 BD141 BD151
 BD161 BE041 BF011 BF021
 BG011 BG012 BG041 BG042
 BG051 BG052 BG061 BG062
 BG071 BQ001 CD191 FD140
 FD200 FD310 GH01 HA07
 4J011 KB14 KB19 KB29 PA64 PA66
 PA67 PA68 PA69 PC02 PC06
 4J026 AA12 AA13 AA26 AA31 AA37
 AA38 AA43 AA45 AA48 AA76
 AC23 AC24 AC27 AC35 BA25
 BA27 BB02 DA04 DA07 DA10
 DA12 DA14 DA15 DA16 DB04
 DB08 DB12 DB14 DB15 DB16
 DB22 DB25 DB31 DB32 DB38
 FA07 GA06 GA09
 4J100 AA02R AA03R AA04R AA05R
 AA06R AC22P AC24P AC25P
 AC26P AC27P AC28P AC31P
 AE02R AE03R AE04R AE09R
 AE13R AE21R AE26R AG02R
 AG04R AG05R AG06R AJ02Q
 AL03Q AL04Q AL05Q AL08Q
 AL09Q AL74Q BA16Q BA75Q
 BA77Q BC04R CA04 CA05
 EA07 JA01

